

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑫公開特許公報(A)

昭54—135004

⑪Int. Cl. <sup>2</sup>	識別記号	⑬日本分類	庁内整理番号	⑭公開 昭和54年(1979)10月19日
G 03 F 7/02		116 A 415	7267—2H	発明の数 1
G 03 C 1/00 #		103 B 0	6791—2H	審査請求 未請求
G 03 C 1/74		116 A 421	6791—2H	(全 6 頁)
G 03 F 7/16			7267—2H	

⑮感光性平版印刷版

⑯特 願 昭53—42004  
 ⑰出 願 昭53(1978)4月10日  
 ⑱発 明 者 渡辺優  
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番  
 地 富士写真フイルム株式会社  
 内  
 同 徳永博二  
 静岡県榛原郡吉田町川尻400番  
 地 富士写真フイルム株式会社  
 内  
 同 松岡裕司

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番  
 地 富士写真フイルム株式会社  
 内  
 ⑲発 明 者 赤石米蔵  
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番  
 地 富士写真フイルム株式会社  
 内  
 同 米山正三  
 南足柄市中沼210番地 富士写  
 真フイルム株式会社内  
 ⑳出 願 人 富士写真フイルム株式会社  
 南足柄市中沼210番地  
 ㉑代 理 人 弁理士 深沢敏男 外1名

明 細 書

- 1 発明の名称 感光性平版印刷版
- 2 特許請求の範囲  
 感光性組成物中にフッ素系界面活性剤を含有することを特徴とする感光性平版印刷版。
- 3 発明の詳細な説明  
 本発明はフッ素系界面活性剤を含有する感光性平版印刷版に係り、特に感光性組成物をフッ素系界面活性剤と共に有機溶媒中に溶解又は分散させ支持体上に塗布乾燥することによつて得られた均一な膜厚の感光性平版印刷版に関するものである。  
 感光性平版印刷版は一般に適当な表面処理を施したアルミニウム、紙あるいはプラスチックの支持体の表面に有機溶媒中に溶解又は分散した感光性組成物を塗布し、乾燥して得られたものである。この感光性組成物を塗布し乾燥する際、支持体上に均一な感光層を設けることが平版印刷版の性能を発揮するため是非必要な事項である。  
 しかし従来より乾燥工程において均一な感光層を得ることは非常に困難であつた。これ迄は乾燥

工程において感光性組成物を塗布した支持体に、調湿調温した空気を吹きつけることによつて有機溶媒を蒸発乾燥させ感光層を得ていたのであるが調湿調温した空気の流れ及び乱れによつて乾燥後の感光層の膜厚分布に不均一が生じた。

この感光層の膜厚ムラは外観上悪印象を与えると共に印刷版として用いた場合耐刷性、画像強度、感度のバラツキ等の原因となるものである。

このムラを防止するためには乾燥を緩やかに行うことが必要で、乾燥空気速度を微速とし長時間をかけて乾燥させる方法、乾燥空気温度に温度勾配を持たせ、乾燥初期においては低温とし後期乾燥では高温とする方法、又は感光組成物を溶解分散する有機溶媒に比較的高沸点の溶媒を多用する方法等が実施されている。しかし、これ等の方法では完全に乾燥空気による不均一を防止することが困難であり、また特に平版印刷版を工業的に製造する場合には荷状の支持体を搬送し連続的に塗布、乾燥するため、乾燥設備の長大化、複雑化を招き、また溶媒の選択は感光組成物自体の選択

に大きな制限を加えることとなつた。

従つて本発明の目的は、支持体上に塗布した感光性組成物を乾燥することによつて得られる均一な膜厚の感光性平版印刷版に関するものである。

本発明の他の目的は、支持体上に塗布した感光性組成物を短時間で乾燥することによつて得られる均一な膜厚の感光性平版印刷版に関するものである。

本発明の更に他の目的は支持体上に塗布した感光性組成物を簡略な設備で乾燥することによつて得られる均一な膜厚の感光性平版印刷版に関するものである。

本発明者等は上述の問題点を解決すべく鋭意努力した結果、塗布する感光性組成物中にフッ素系界面活性剤を含有させることにより乾燥過程において生じる膜厚分布の不均一を解消した感光性平版印刷版を得ることができた。

更に本発明は、帯状の支持体を搬送し、有機溶剤に溶解あるいは分散した感光性組成物を連続的に塗布し、乾燥して得られた感光性平版印刷版に

— 3 —

ある。例えばプラスチックの表面を有する支持体の場合には、化学的処理、放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理などの所謂表面処理方法（たとえば米国特許第2,764,520号、3,497,407号、3,145,242号、3,376,208号、3,072,483号、3,475,193号、3,360,448号、英国特許第788,365号明細書など）と一旦これらの表面処理後、該プラスチックに下塗層を塗布する方法とがある。

塗布方法としても色・工夫が行なわれており一層目はプラスチックによく接着し、かつ接着性のよい疎水性の樹脂層を塗布し、二層目として親水性の樹脂層を塗布する重層法と同一重合体中に疎水性と親水性を含有する樹脂層を塗布する単層法とがある。

また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、珪酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、磷酸塩等の水溶液へ

— 5 —

において特にその効果が認められた。

上記の支持体は、寸法的に安定な板状物であり、これ迄印刷版の支持体として使用されたものが含まれ、それらは本発明に好適に使用することができ、かかる支持体としては、紙、プラスチック（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネートされた紙、例えばアルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、鉄、銅などのような金属の板、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酪酸酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックのフィルム、上記のような金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが含まれる。支持体は、必要に応じて表面処理される。例えば感光性平版印刷版の場合には、支持体の表面に、親水化処理が施される。かかる親水化処理には種々のものが

— 4 —

の浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。また、米国特許第2,714,066号明細書に記載されているように、砂目立てしたのちに珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理されたアルミニウム板、米国特許第3,181,461号明細書に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理を行つた後にアルカリ金属珪酸塩の水溶液に浸漬処理したものも好適に使用される。上記陽極酸化処理は、例えば、磷酸、クロム酸、硫酸、硝酸等の無機酸、若しくは醋酸、スルファミン酸等の有機酸またはこれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

また、米国特許第3,658,662号明細書に記載されているようなシリケート電極も有効である。

これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とする為に施される以外に、その上に設けられる感光性組成物との有害な反応を防ぐ為や、感光性

— 6 —

との密着性を向上する為に施されるものである。

支持体上に散けられる有機感光性物質は、露光の前後で現像液に対する溶解性又は溶解性が変化するものから使用できる。特に好ましいものはジアゾ化合物、例えば、ジアゾ樹脂とシエラックから成る感光性組成物（特開昭47-24404号）、ポリ（ヒドロキシエチルメタクリレート）とジアゾ樹脂、ジアゾ樹脂と可溶性ポリアミド樹脂（米国特許第3,751,257号）、アジド感光物とエポキシ樹脂（米国特許第2,852,379号）、アジド感光物、ジアゾ樹脂等、ポリビニルシンナメートで代表されるような分子中に不飽和二重結合を有し、活性光線の照射により二重化反応を起して不溶化する感光性樹脂、例えば英国特許第843,545号、同966,297号、米国特許第2,725,372号の各明細書等に記載されているポリビニルシンナメートの誘導体、カナダ国特許第696,997号明細書に記載されているようなビスフエノールAとジベンザールシクロヘキサノン、P-フェニレンジエ

-7-

アクリレート、分子番号50~500のポリエチレングリコールのビスアクリレート及びメタクリレート、不飽和アミド特に、 $\alpha$ -メチレンカルボン酸のアミド及び特に $\alpha$ 、 $\omega$ -ジアミン及び酸素が中間に介在する $\omega$ -ジアミンのもの例えばメチレンビス（メタ）アクリルアミド及びジエチレントリアミントリス（メタ）アクリルアミド、ジビニルサクシネート、ジビニルアジベート、ジビニルフタレート、ジビニルテレフタレート、ジビニルベンゼン-1,3-ジスルホネート等と適当なバインダー例えばポリビニルアルコール又はセルロースの誘導体で側鎖にカルボキシ基を含有するような化合物例えばポリビニル水素フタレート、カルボキシメチルセルロース、又はメチルメタクリレートとメタクリル酸の共重合体から成る感光性組成物等が活性光線の作用により不溶性と成るネガティブワーキング型の感光性組成物として有用である。米国特許第3,635,709号、同3,061,430号、同3,061,120号に記載されているような~~モノ~~ジアゾオキサイ

-9-

キシアクリレートと1,4-ジ- $\beta$ -ヒドロキシエトキシシクロヘキサノンとの縮合で形られた感光性ポリエステル、米国特許第3,462,267号に記載されているようなジアリルフタレートのプレポリマー等及び分子中に少なくとも2つの不飽和二重結合を有し、活性光線の照射により重合反応を引起すようなエチレン系飽和化合物、例えば特公昭35-8495号に記載されているようなポリオールの不飽和エステル例えばエチレンジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、エチレンジメタクリレート、1,3-プロピレンジ（メタ）アクリレート、1,4-シクロヘキサンジオール（メタ）アクリレート、1,4-ベンゼンジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、1,3-プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,5-ペンタジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）

-8-

ド系の感光物、ジアゾ樹脂のリンタングステン酸塩（特公昭39-7663号）、ジアゾ樹脂の黄血塩（米国特許第3,113,023号）及びジアゾ樹脂とポリビニル水素フタレート（特開昭40-18812号）等から成る感光性組成物はポジティブワーキング型の感光物として有用である。また米国特許第3,081,168号、同3,486,903号、同3,512,971号、同3,615,629号などの各明細書に記載されているような線状ポリアミド及び付加重合性不飽和結合を有する単量体を含む感光性組成物も有用である。特に有用な感光性組成物としては、特開昭47-24404号に示されているジアゾ樹脂とシエラックからなる感光性組成物、特開昭50-118802号に示されているジアゾ樹脂とヒドロキシエチルメタクリレート共重合体からなる組成物、米国特許第3,635,709号に示されているナフトキノンジアジドスルホン酸とビロガロールアセトン樹脂のエステル化物及びノボラック樹脂よりなる組成物等が挙げられる。

-10-

本発明の特徴はこれ等の感光性組成物に更にフッ素系界面活性剤を含有させ、塗布乾燥の際における膜厚の不均一を解消することが特に効果的なフッ素系界面活性剤としては側鎖又は主鎖にフルオロアルキル基を有する平均分子量1万以上のポリマーである。

例えば、フルオロアルキルアクリレートポリマー、フルオロアルキルメタアクリレートポリマー又はこれらとスチレン等の重合性化合物との共重合体、又はフッ化エチレンとメチルメタクリレートとの共重合体等が用いられる。側鎖にフルオロアルキル基の他ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が導入されているものでもよい。

市販されているフッ素系界面活性剤としてはMinnesota Mining Manufacturing (3M)社製 Fluorad FC-430、FC-431、大日本インキ製造メカフアックF-171、F-173、旭硝子化学アサヒガードAG-710等が掲げられる。

- 11 -

化水素類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジオキサン、ジメチルジオキサン等のエーテル類、メチルセロソルブアセテート、セロソルブアセテート、エチルアセテート、 $n$ -又はイソブチルアセテート、 $n$ -又はイソブチルアセテート、エチルブチルアセテート、ヘキシルアセテート等の酢酸塩類、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロルベンゼン等のハロゲン化合物、ジメチルホルムアミド等の酸アミド類等が単独あるいは混合して好適に使用される。

塗布方法としてはロールコーティング、ディップコーティング、エアナイフコーティング、グラビアコーティング、グラビアオフセットコーティング、ホットバーコーティング、ブレードコーティング、ワイヤドクターコーティング、スプレーコーティング等の方法が用いられ、特に $10\text{ ml/m}^2$ ~ $100\text{ ml/m}^2$ の塗布液量の範囲が好適である。

乾燥は加熱された空気によつて行なわれる。加熱は $30^\circ\text{C}$ ~ $200^\circ\text{C}$ 特に、 $40^\circ\text{C}$ ~ $140^\circ\text{C}$ の範囲が好適である。

- 13 -

これ等のフッ素系活性剤の好ましい使用範囲は感光性組成物（溶媒を除いた塗布成分）に対し、 $0.05\sim 7\%$ の範囲であり、更に好ましい使用範囲は $0.2\sim 3.0\%$ である。

これ等のフッ素系活性剤を含んだ感光性組成物は下記の有機溶剤の単独あるいは混合したものに溶解又は分散され、上記のごとき支持体に塗布され乾燥される。

使用される有機溶剤は沸点 $40^\circ\text{C}$ ~ $180^\circ\text{C}$ 特に $60^\circ\text{C}$ ~ $150^\circ\text{C}$ の範囲のものが乾燥の際における有利から選択される。

例えばメチルアルコール、エチルアルコール、 $n$ -又はイソブチルアルコール、 $n$ -又はイソブチルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メトキシベンゼン等の炭

- 12 -

$0^\circ\text{C}$ の範囲が好適である。乾燥の温度は乾燥中に一定に保たれる方法だけでなく段階的に上昇させる方法も実施し得る。

又、乾燥風は除湿することによつて好結果が得られる場合もある。加熱された空気は塗布面に対し $0.1\text{ m/sec}$ ~ $30\text{ m/sec}$ とくに $0.5\text{ m/sec}$ ~ $20\text{ m/sec}$ の割合で供給するのが好適である。

本発明により乾燥工程において従来発生していた感光層の膜厚の不均一がなくなり印刷版としての性能が均一化されるとともに極めて広い範囲の乾燥条件下において均一な膜厚の感光層を塗布し得ることが可能となり乾燥設備の簡略化をはかることができる。

以下、本発明を実施例に基づいて、更に詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例によつて限定されるものではない。なお、実施例中の $\%$ は、重量 $\%$ を示すものとする。

#### 実施例 1

厚さ $0.3\text{ mm}$ 、巾 $1,000\text{ mm}$ の箔状アルミニウムを搬送し、まず $80^\circ\text{C}$ に保つた第三リン酸

- 14 -

ナトリウムの10%水溶液中を1分間通過させて脱脂を行なった。次に研磨剤とブラシを用い砂目立てを行ない、その後70℃の珪酸ナトリウム2.5%水溶液中を1分間通過させた後、水洗乾燥し塗布工程に導いた。

塗布工程においては、次の塗布液が準備された。

ナフトキノソー(1,2)-ジブ ジド(2)-5-スルホン酸とビ ロガロールアセトン樹脂のエ ステル化物	1.3重量部
(米国特許3,635,709号 実施例1に記載)	
クレゾールノボラック樹脂	2.6重量部
オイルブルー#603(オリエン ト化学工業製)	0.03重量部
フッ素系界面活性剤	別表
メチルグリコール	23重量部
メチルエチルケトン	23重量部

上記塗布液を砂目立てされた荷状アルミニウム上に連続的に30g/m<sup>2</sup>の割合で塗布した後、

-15-

## 実施例 2

実施例1における塗布液にかえて次の塗布液が準備された。

2-ヒドロキシエチルメタクリレ ート共重合体	1.75重量部
(特開昭50-118802号実 施例1に記載のもの)	
D-ジアゾジフェニルアミンとホ ルムアルデヒドとの縮合物の2 -メトキシ-4-ヒドロキシ- 5-ベンゾイルベンゼンスルホ ン酸塩	0.2重量部
オイルブルー#603(オリエン ト化学工業K.K.製)	0.05重量部
フッ素系界面活性剤	別表
メチルグリコール	24重量部
メタノール	24重量部

上記塗布液を前記荷状アルミニウムに連続的に40g/m<sup>2</sup>の割合に塗布した後、80℃の熱風が供給されている乾燥ゾーンを1分間、100

-17-

100℃の熱風を乾燥ゾーンを2分間通過させることによつて乾燥した感光層が形成された。

第 1 表

番号	フッ素系界面活性剤		感光層の状態
	商 品 名	添加量	
1	添加せず(比較例)	0重量部	強いすじ状のムラ発生
2	Fluorad FC-430 [3M*社製]	0.01	均一でムラなし
3	アサヒガードAG-710 [旭硝子社製]	0.20	僅かにうすいムラあり
4	メガファックF-171 [大日本インキ社製]	0.05	均一でムラなし

\*3M社=Minnesota Mining and  
Manufacturing社

上表のごとくフッ素系界面活性剤を加えることにより感光層の膜厚の均一性が格段と向上した。

乾燥後シート状に切断された感光性平版印刷版は、ポジ型の印刷版として感度、耐刷性等の均一なすぐれたものであつた。

-16-

℃の熱風が供給されている乾燥ゾーンを1分間通過することによつて乾燥された感光層が形成された。

第 2 表

番号	フッ素系界面活性剤		感光層の状態
	商 品 名	添加量	
5	添加せず(比較例)	0重量部	強いもやもやとしたムラ発生
6	Fluorad FC-430 [3M*社製]	0.01	均一でムラなし
7	Fluorad FC-431 [3M*社製]	0.02	均一でムラなし
8	メガファックF-171 [大日本インキ社製]	0.05	均一でムラなし
9	メガファックF-173 [大日本インキ社製]	0.05	均一でムラなし

3M社=Minnesota Mining and  
Manufacturing社

上表のごとくフッ素系界面活性剤を加えることにより感光層の膜厚の均一性が格段と向上した。

乾燥後シート状に切断された感光性平版印刷版

-18-

はネガ型の印刷版として感度、耐刷性の均一な、  
すぐれたものであつた。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 深 沢 敏 男

(ほか 1 名)